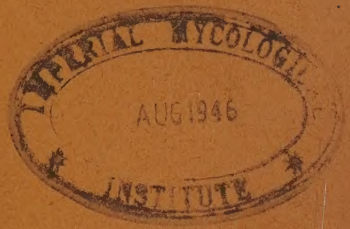
R. UNIVERSITÀ DI PISA
ISTITUTO DI PATOLOGIA VEGETALE
E DI MICROBIOLOGIA AGRARIA E TECNICA
R. OSSERVATORIO REGIONALE DI FITOPATOLOGIA



199

O. VERONA

INFLUENZA DI ALCUNI ELEMENTI OLIGODINAMICI SOPRA IL PROCESSO DI NITRIFICAZIONE

Estratto dagli ANNALI DELLA FACOLTÀ DI AGRARIA
NUOVA SERIE - VOLUME IV - (XLII DALLA FONDAZIONE)
1941 - XIX

PREMIATO STABILIMENTO TIPOGRAFICO G. CURSI & FIGLI - PISA - 1941 XIX

O. VERONA

INFLUENZA DI ALCUNI ELEMENTI OLIGODINAMICI SOPRA IL PROCESSO DI NITRIFICAZIONE

RIASSUNTO – È riferito sull'influenza esercitata sul processo di nitrificazione dalla presenza di alcuni composti del molibdeno, tungsteno, vanadio, wolframio, boro e litio. È riferito, altresì, sulla nitrificazione del molibdato e del borato ammonico.

Attività favorevole è stata accertata per il molibdeno e per piccole quantità di acido borico e di borace. Nessuna azione hanno dimostrato di esercitare i composti di tungsteno, wolframio e vanadio, mentre azione tendenzialmente deprimente ha esercitato il cloruro di litio.

Molibdato e borato ammonico, il primo più del secondo, vengono nitrificati.

RÉSUMÉ – On rèfere sur l'influence exercée sur le procédé de nitrification par la présence de quelques composés du molibdène, tungstène, vanadium, wolfram, bore et lithium. On réfère, de même, sur la nitrification du molibdate et du borate ammoniacal.

Une activité favorable a été singalée pour le molybdène et des petites quantités d'acide borique. Aucune action ont démontré d'exercer les composés de tungstène, wolfram, vanadium, tandis qu'une action tendanciellement déprimante a exercé le chlorure de lithium.

Le molybdate et le borate ammoniacal, le premier plus que le second, viennent nitrifiés.

ZUSAMMENFASSUNG – Es wird berichtet über den Einfluss, den einige Verbindungen von Molybdän, Tungsten, Vanadium, Wolfram, Bor und Lithium auf den Prozess der Salpeterbildung ausüben. Es wird ebenfalls über die Nitrifikation von Ammoniumsalz der Borsänre und der Molybdänsäure berichtet.

Eine günstige Einwirkung ist für das Molybdän und kleine Quantitäten von Borsäure und Borax festgestellt worden. Es hat sich gezeigt, dass die Verbindungen

von Tungsten, Wolfram und Vanadium keinerlei Wirkung ausüben, während die Wirkung des Lithiumchlorurs eine vermindernde Tendenz aufweist.

Ammoniumsalze aus Molybdämsäure und Bossäure werden, das erstere mehr als das letztere, in Salpetersäure umgewandelt.

SUMMARY – The influence bronught into play by the presence of some compounds of molybdenum, tungsten, vanadium, wolframite, boron and lithium, during the process of nitrification is herein discussed. An account is also given of the nitrification of molybdate and of ammonium borate.

Favourable activity has been ascertained by the use of molybdenum and small quantities of boric acid and of borax. The trials made with compounds of tungsten, wolframite and vanadium shos hat no action whatewer is exercited by these compounds, while a tendency to depression was manifest by the action of chloride of lithium.

Molybdate and ammonium borate both undergo nitrification; the former more fully than the latter.

Più volte, in questi ultimi tempi, è stata richiamata l'attenzione degli sperimentatori sopra l'azione catalitica esercitata da alcuni elementi e, in particolare, del molibdeno (1) – specie se in presenza di ferro (2) – sopra la fissazione biologica dell'Azoto. L'azione del molibdeno sembrerebbe notevolmente superiore a quella esercitata da tutti gli altri elementi cosidetti oligodinamici sì da attribuire all'assenza dell'elemento nel terreno il carattere di fattore limitante dello sviluppo degli azotobatteri (3).

(1) — BORTELS H. — *Molybdan als Katalysator bien der biologischen Stickstoffbindung* — Arch. f. Mikr., I, *333*, 1930.
— *Weitere Untersuchungen über die Bedentung von Molybdän, Vanadium, Wolfram und onderen Erdaschenstoffen für Stickstoffbindende und andere mikroorganismen.* Centr. f. Bakt., II, XCV, *193*, 1936.
— *Ergänzende Mitteilung über die Wirkung von Molybdän - Düngungen anf Luzerne im Feldver-such* - Cent. f. Bakt., II, CIII, *129*, 1941.

(2) — KRZEMIENIEWSKI S. e KOVATS J. — *Ueber den Einfluss von Eisen und Molybdän auf die Stickstoffbindung von Azotobacter chroococcum.* Bull. Ac. Polon. Sci. et Lett., B, *169*, 1937.

(3) — VAN NIEL C. B. — *A note on apparent absence of Azotobacter in soils.* Arch. f. Mikr., VI, *215*, 1935.

Attese queste osservazioni è sembrato di un qualche interesse indagare se il molibdeno eserciti pari azione catalitica sopra il processo di nitrificazione o, comunque, osservare se e fino a qual punto la presenza di variabili quantità di tale elemento influisca sul processo stesso.

In pari tempo è stata estesa la ricerca ad altri elementi (tugsteno, vanadio, wolframio, litio) incluso il boro – di cui anche molto si discute – e sulla influenza del quale è già stato preliminarmente riferito (1),

Le esperienze s'inquadrano, adunque, in quelle già numerose, relative alle diverse inflenze esercitate da gli elementi oligodinamici sul processo di nitrificazione.

* * *

Il metodo seguito è stato quello delle soluzioni. In Erlenmeyer, cioè, della capacità di 100 cc. sono stati versati cc. 50 di liquido nitrificabile costituito da acqua 1000, fosfato bipotassico 2, solfato ammonico 2, in presenza di gr. 1 per beutina di carbonato di magnesio. Aggiunte le quantità fissate dei composti degli elementi in esame, previa sterilizzazione, le beutine furono inoculate con gr. 1 di terra ed incubate a 25 C. per 25 giorni determinando quindi i nitrati formatisi. Tutte le prove furono eseguite in triplo.

Per la ricerca della nitrificazione del borato e del molibdato ammonico è stata adottata la stessa tecnica, sostituendo però questi composti al solfato ammonico e sterilizzando le beutine, anzichè in autoclave, a 60° c., due ore per giorno e per 3 giorni consecutivi.

---

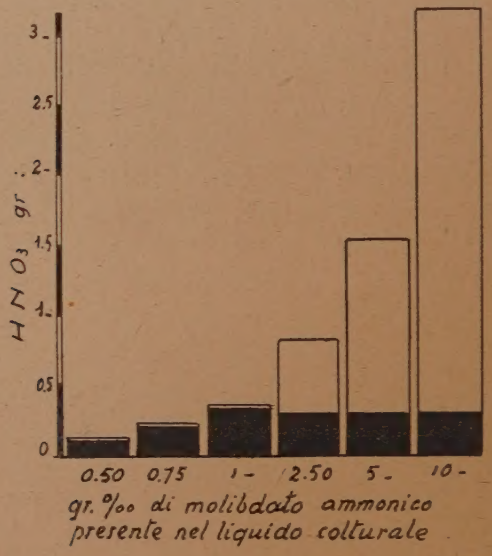
(1) — Verona O. — *Á propos de l'influence du bore sur le processus de nitrification* — Boll. Sez. It. Soc. Int. Microb., 1937.

1) *Influenza del molibdeno e nitrificazione del molibdato ammonico.*

Il molibdeno è stato aggiunto, ai liquidi nitrificabili, sotto forma di acido fosfomolibdico nelle quantità comprese tra lo 0,5 e il 10‰. Fu ottenuto:

HNO_3 per litro di soluz. nitrificabile, gr.					
controllo	in presenza di acido fosfomolibdico ‰				
	0,5	1 –	2,5	5 –	10 –
0,200	0,450	0,275	0,250	0,200	0,200

gr. ‰ di molibdato ammonico presente nel liquido di coltura, assente solfato ammonico	HNO_3 per litro di soluz. nitrificabile, gr.
0,50	0,150
0,75	0,220
1 –	0,300
2,50	0,250
5 –	0,250
10 –	0,250



Nitrificazione del molibdato ammonico. Quantità *reale* di acido nitrico formatosi (in nero) in colture contenenti diverse proporzioni di molibdato ammonico rispetto alla quantità *teorica* (in bianco).

I risultati indicano che la presenza di piccole quantità di acido fosfomolibdico favoriscono il processo di nitrificazione e che quantità relativamente forti non lo deprimono. D'altra parte, il molibdato ammonico, risulta egregiamente nitrificato; e, fino alla quantità dell'1‰, viene nitrificato completamente.

2) - *Influenza dell'acido borico e del borace e nitrificazione del borato ammonino.*

È stato sperimentato, oltre all'acido borico, anche il borace, inoculando una serie di beutine con terreno ad elevata attività nitrificante ed un'altra serie con terreno debolmente nitrificante.

Risultò:

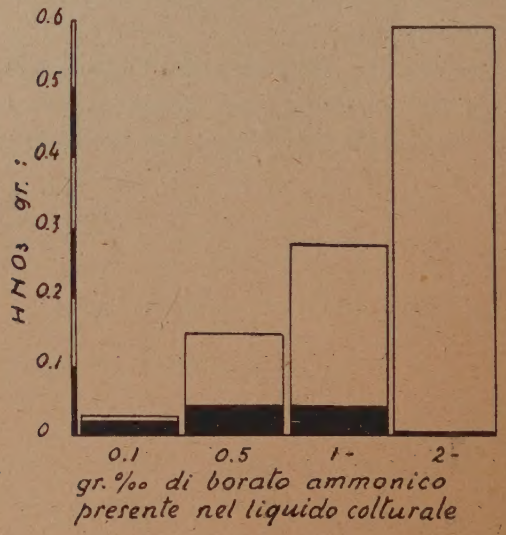
HNO_3 per litro di soluz. nitrificabile, gr.

controllo	in presenza di *ac. borico* ‰				
	0,05	0,1	0,5	1	5
(1ª serie) 0,3000	0,3000	0,3000	0,4000	0,0100	0,0050
(2ª serie) 0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0020

gr. HNO_3 per litro di soluz. nitrificabile

controllo	in presenza di *borace* ‰				
	0,05	0,1	0,5	1	5
(1ª serie) 0,3000	0,5000	0,4000	0,3000	0,2000	0,0050
(2ª serie) 0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0020

gr. ‰ di borato ammonico presente nel liquido di coltura, assente solfato ammonico	HNO_3 per litro di soluz. nitrificabile, gr.
0,10	0,020
0,50	0,044
1,–	0,044
2,–	0,005
5,–	—



Nitrificazione del borato ammonico. Quantità *reale* di acido nitrico formatosi (in nero) in colture contenenti diverse proporzioni di borato ammonico rispetto alla quantità *teorica* (in bianco).

Risultò che piccole quantità di acido borico e, sopratutto, di borace stimolano il processo di nitrificazione; però quantità superiori allo 0,5‰ lo deprimono.

Il borato ammonico nitrifica presente in quantità non superiori all'1‰. In ogni caso è soltanto per quantità dello 0,1‰ che si ha formazione di acido nitrico quasi pari al teorico.

3) - *Influenza del tungstato e vanadato sodico, dell'acido fosfowolframico e del cloruro di litio.*

HNO_3 per litro di soluz. nitrificabile, gr.

controllo = 0.180

‰ di tungstato di sodio	0,50	0,200	‰ di acido fosfowolframico	0,50	0,200
	0,75	0,200		0,75	0,190
	1,—	0,200		1,—	0,200
	2,50	0,200		2,50	0,200
	5,—	0,260		5,—	0,180
	10,—	0,170		10,—	0,200
‰ di vanadato di sodio (1)	0,50	+	‰ di cloruro di litio	0,50	0,190
	0,75	+		0,75	0,200
	1,—	+		1,—	0,200
	2,50	+		2,50	0,180
	5,—	+		5,—	0,150
	10,—	+		10,—	0,080

(1) La presenza di nitrati fu controllata soltanto qualitativamente in quanto il metodo di dosaggio seguito (GRANDVAL-LAYOUX) non consente di determinare i nitrati in presenza di vanadato di sodio.

Secondo quanto indicano i reperti sembrerebbe che il tungstato di sodio, l'acido fosfowolframico e, forse, anche il vanadato di sodio non esplichino sensibile influenza sul processo di nitrificazione, limitatamente, almeno, alle quantità aggiunte. Per quanto si riferisce al cloruro di litio è a rilevarsi che mentre piccole quantità non esercitano azione stimolante, quantità superiori al 5‰ tendono a deprimerlo.

Si può pertanto concludere.

1) l'acido fosfomolibdico stimola, per piccole dosi, il processo di nitrificazione e non lo deprime per dosi relativamente forti;
2) il molibdato ammonico viene nitrificato ottenendosi, per quantità pari all'1 %, rendimenti pressochè uguali al teorico;
3) piccole quantità di acido borico e, sopratutto, di borace, stimolano il processo di nitrificazione; una quantità superiore allo 0.5 % lo deprime;
4) il borato ammonico nitrifica se presente in quantità non superiori all'1 %;
5) tungstato sodico, acido fosfowolframico e, forse, anche vanadato sodico sembra che non esplichino particolare influenza sulla nitrificazione;
6) il cloruro di litio, presente in quantità superiore al 5 %, tende a deprimere l'attività nitrificante.

Pisa, Facoltà di Agraria della R. Università
Istituto di Patologia Vegetale
e Microbiologia Agraria e Tecnica

(Presentata il 2 Giugno 1941 XIX)